



Espacenet

Bibliographic data: JP 2000503296 (T)

FILS DE VERRE ENSIMES DESTINES AU RENFORCEMENT DE MATIERES POLYMERES

Publication date: 2000-03-21

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:
 - International: C03C25/10; C03C25/26; C03C25/28; C08J5/08; C09D131/04; C08L31/04; (IPC1-7): C03C25/10; C08J5/08
 - European: C03C25/26; C03C25/28; C08J5/08; C09D131/04

Application number: JP19980520132T 19971029

Priority number (s): FR19960013174 19961029; WO1997FR01938 19971029

Also published as:
 • JP 4311764 (B2)
 • FR 2755127 (A1)
 • US 6183676 (B1)
 • TR 9801243 (T1)
 • SK 89898 (A3)
 • more

Abstract not available for JP 2000503296 (T)
Abstract of corresponding document: FR 2755127 (A1)

The invention concerns glass fibers coated with a sizing composition. Said sizing composition, in particular obtained from an aqueous solution, comprises as adhesive film forming agents the combination: of at least one polyvinyl acetate A with low molecular weight; of at least one thermally self-cross linking polyvinyl acetate B, in an A/B weight ratio not less than 1.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22; 92p



Espacenet

Bibliographic data: JP 4311764 (B2)

FILS DE VERRE ENSIMES DESTINES AU RENFORCEMENT DE MATIERES POLYMERES

Publication date: 2009-08-12

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: C03C25/10; C03C25/26; C03C25/28; C08J5/08; C09D131/04; C08L31/04
- European: C03C25/26; C03C25/28; C08J5/08; C09D131/04

Application number: JP19980520132T 19971029

Priority number(s): FR19960013174 19961029; WO1997FR01938 19971029

Also published as:

- JP 2000503296 (T)
- FR 2755127 (A1)
- US 6183676 (B1)
- TR 9801243 (T1)
- SK 898986 (A3)
- [more](#)

Abstract not available for JP 4311764 (B2)

Abstract of corresponding document: FR 2755127 (A1)

The invention concerns glass fibers coated with a sizing composition. Said sizing composition, in particular obtained from an aqueous solution, comprises as adhesive film forming agents the combination: of at least one polyvinyl acetate A with low molecular weight; of at least one thermally self-cross linking polyvinyl acetate B, in an A/B weight ratio not less than 1.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22: 92p

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-503296

(P2000-503296A)

(43) 公表日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データコード (参考)
C 0 3 C 25/10		C 0 3 C 25/02	N
C 0 8 J 5/08		C 0 8 J 5/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平10-520132	(71) 出願人	ヴェトロテックス・フランス・ソシエテ・ アノニム
(86) (22) 出願日	平成9年10月29日 (1997.10.29)		フランス国、73000 シャンブリ、アヴィニ ユー・デ・フォラ 130
(85) 翻訳文提出日	平成10年6月26日 (1998.6.26)	(72) 発明者	コンチエ、ミッシェル
(86) 国際出願番号	P C T / F R 9 7 / 0 1 9 3 8		フランス国、73000 ジャコブ・ベルコン
(87) 国際公開番号	W O 9 8 / 1 8 7 3 7		ベット、ルート・デュ・セシュロン 28
(87) 国際公開日	平成10年5月7日 (1998.5.7)	(74) 代理人	弁理士 曾我 道照 (外7名)
(31) 優先権主張番号	9 6 / 1 3 1 7 4		
(32) 優先日	平成8年10月29日 (1996.10.29)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		
(81) 指定国	EP (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), A U, B R, C A, C N, C Z, J P, K R, N O, S K, T R, U S		

(54) 【発明の名称】 強化ポリマー用のサイズ処理されたガラス繊維

(57) 【要約】

本発明は、サイズ剤組成物で被覆されたガラス繊維に関する。このサイズ剤組成物は、結合性被膜形成剤として、特に少なくとも一種の低分子量のポリビニルアセテートAと少なくとも一種の熱的に自己架橋性ポリビニルアセテート共重合体Bの組み合わせで、かつA/Bの重量比が1以上のものを含む水性溶液から得られる。

【特許請求の範囲】

1. サイズ剤組成物が特に水溶液から得られ、結合性フィルム形成剤として、
 - ・少なくとも一種の低分子量ポリビニルアセテートA、及び
 - ・少なくとも一種の熱自己架橋性ポリビニルアセテート共重合体Bからなり、A/Bの重量比が1以上である組み合わせを含むものであることを特徴とする、該サイズ剤組成物で被覆されたガラス繊維。
2. A/Bの重量比が、1.3から10、特に2.5から6.0の間であることを特徴とする請求項1に記載の被覆されたガラス繊維。
3. ポリビニルアセテートAが、分子量が60,000以下、特に60,000から40,000の間、更には約50,000であることを特徴とする請求項1又は2の何れかに記載の被覆されたガラス繊維。
4. ポリビニルアセテートAが、熱トルエン溶解性が70%以上、特に70から95%、更には約85%であることを特徴とする請求項1～3の何れか一つに記載の被覆されたガラス繊維。
5. 共重合体Bが、ビニルアセテートとN-メチロールアクリルアミドの共重合体であることを特徴とする請求項1～4の何れか一つに記載の被覆されたガラス繊維。
6. 共重合体Bが、熱トルエン溶解性が60%以下、特に約50%であることを特徴とする請求項1～5の何れか一つに記載の被覆されたガラス繊維。
7. サイズ剤組成物が、ポリビニルアセテートA及び/又は共重合体Bを可塑化するために、少なくとも一つの可塑剤C、好ましくはジエチレングリコールジベンゾエート及びジプロピレングリコールジベンゾエート混合物のようなグリコール誘導体族に属するものを含むことを特徴とする請求項1～6の何れか一つに記載の被覆されたガラス繊維。
8. C/(A+B)の重量比が、0.05から0.2の間、特に0.10から0.15の間であることを特徴とする請求項7に記載の被覆されたガラス繊維。
9. サイズ剤組成物が、少なくとも一種の界面活性剤D、特に非イオン性界面活性剤を含むことを特徴とする請求項7又は8に記載の被覆されたガラス繊維。

10. サイズ剤組成物が、少なくとも一種のカップリング剤、特にシラン族に属し、特にアミノシランEと不飽和シランFのような少なくとも二種のシランの組み合わせであるものを含むことを特徴とする請求項1～9の何れか一つに記載の被覆されたガラス繊維。

11. サイズ剤組成物が、少なくとも一種の潤滑剤及び／又は帯電防止剤G、特に有機第4級アンモニウム塩型のカチオン性の添加剤を含むことを特徴とする請求項1～10の何れか一つに記載の被覆されたガラス繊維。

12. ガラス繊維が、12から15 μm 、特に13 μm のフィラメント直径であり、40から50テックス、特に45テックスの番手であることを特徴とする請求項1～11の何れか一つに記載の被覆されたガラス繊維。

13. サイズ剤組成物の乾燥抽出物が、2から10%、特に約6%であることを特徴とする請求項1～12の何れか一つに記載の被覆されたガラス繊維。

14. 下記の各成分を含有することを特徴とする請求項1～13の何れか一つに記載のガラス繊維に被覆するための水溶液状のサイズ剤組成物：

- ・水溶液の5から9重量%の含有量の低分子量ポリビニルアセテートA、
- ・水溶液の1から4重量%の含有量で、かつA/Bの重量比が1又はそれ以上である熱架橋性ポリビニルアセテート共重合体B、
- ・水溶液の0.05から5重量%の含有量のアミノシランE及び不飽和シランF、
- ・水溶液の0.4から0.9重量%の含有量の一種（又はそれ以上の）可塑性C、
- ・特にグリコール誘導体型の可塑性、
- ・水溶液の0.1から0.4重量%の含有量の少なくとも一種の界面活性剤D、
- ・水溶液の0.1から0.3重量%の含有量の一種（又はそれ以上の）潤滑剤G、
- ・特に有機第4級アンモニウム塩。

15. 下記の各工程を含むことを特徴とする、請求項14のサイズ剤組成物の製造方法：

- ・溶液S1中でシラン誘導体E及びFを加水分解する工程、

・溶液 S 2 中で、化合物 A 及び B を、「C」により必要に応じて化合物 D 及び G の存在下で、可塑化する工程、

の存在下で、可塑化する工程、

・溶液 S 1 及び S 2 を混合する工程。

16. ポリエステル及び又はエポキシ樹脂のような熱可塑性の樹脂から得られる少なくとも一種のポリマーマトリックス、及び少なくとも一部が請求項 1～13 のいずれかによって被覆された繊維である強化用ガラス繊維とを含む複合材料の製造方法において、この樹脂及びこの切断されかつサイズ処理されたガラス繊維とを開放鋳型に対して同時に噴霧する成形技術を使用することを特徴とする複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

強化ポリマー用のサイズ処理されたガラス繊維

技術分野

本発明は、強化された機械的な性質を有するいわゆる複合材料を得るための有機高分子物質の強化用のサイズ処理されたガラス繊維に関する。

本発明は、またかかる繊維被覆に使用されるサイズ剤組成物、複合材料の製造方法及びこのようにして得られた複合材料に関する。

発明の背景

公知の方法では、強化用のガラス繊維はダイオリフィスを通して流出する溶融ガラスの繊維 (threads) から製造され、これらの繊維は連続のフィラメントの形に機械的に延伸される。これらのフィラメントは、集められる前に原糸 (base fibres) としてねじれない状態でコーティングロール形式のサイズ処理用部材の上を通過することによって、通常水溶液のサイズ剤組成物で被覆され、次いで特に回転支持体への巻き取りによって集められる。

サイズ剤組成物の使用は種々の理由から必要である。まず第1に強化用繊維の製造の段階で、サイズ剤は潤滑剤として働き、高速度で種々の補集、巻き取り等のための部材に対してこすれることから生ずる摩損からこれらの繊維を保護する。

更に、特に一旦サイズ剤が乾燥し、重合及び／又は架橋したとき、サイズ剤は一定の大きさの凝集力を繊維に付与し、繊維間の結合によって繊維を束にして保持し、その結果繊維束がおもわぬ時に破壊することを回避し、その取り扱いを容易にする。

第二に、複合材料の製造の段階において、サイズ処理は、繊維／ポリマーマトリックス結合の形成を助けることによって、強化されるべきポリマーマトリックス (以下において「樹脂」という) による繊維の湿潤／含浸を増強する。最終的な複合材料の機械的性質及びその耐浸透性は、特に繊維／ポリマーマトリックス

の粘着の質及び湿潤又は含浸能力に依存する。

従って、これらのすべての役割を持たせるために、ガラス繊維強化用のサイズ

剤組成物の処方、多くの製造パラメーターを考慮しなければならないこと、及び被覆される繊維の種類、複合材料の樹脂に使用するポリマーの種類、そして特に複合材料の製造の実際の態様に依存するので、その開発が非常に複雑であることがわかった。

本発明は、特に「開放注形法」として知られた方法によって複合材料物品を製造するために、例えばポリエステル及び／又はエポキシ系に属する樹脂のような熱硬化性ポリマーマトリックスに組み込まれる強化用繊維のためのサイズ処理に関する。開放注形法は、対鋳型を必要としない単純な鋳型によるプロセスであり、物品の形や大きさの選択の自由度が大きく、少ない投資金額のために、試作品、1回使用の物品、或いは短期使用の物品の製造ができるという利点がある。

本発明は、さらに具体的には「同時噴霧式成形」として知られた開放注形法のためのサイズ処理に関する。この方法では、材料物質は、ガラスを切断して樹脂と同時に鋳型の上に噴霧するスプレーガンによって、鋳型の中に堆積する。操作は通常成形品の上をスプラインローラーを走らせることによって完了する。これは表面を滑らかにし、気泡を除去する。成形品への樹脂単味の層による美的仕上げ、即ち「ゲルコート」によって、魅力的な外観の仕上げ表面を得ることが可能である。

同時噴霧による成形は、実施するのに比較的単純であるにもかかわらず、この方法では、ガラス繊維及び特にそのサイズ剤がこの技術に高度に特化された特性を持ち、これらの特性が相対的に相互に両立しないものとなる。

繊維を切断後も一緒に保持し、鋳型へ噴霧し終わるまで「フィラメント化」しないことが重要である。更に、切断した繊維の噴霧は、これらが鋳型に対して非常に均一な密度と厚さの「カーペット」を形成するように、十分に分散した態様で実施されることが重要である。

同時噴霧による成形では、樹脂と強化用の繊維とを攪拌して混合する別個の混合ステップが無いので、樹脂による強化用繊維の急速かつ完全な含浸もまた必要である。サイズ剤は、繊維／樹脂結合を確立するために樹脂と化学的に十分に相

溶性のあるものとすることによって、この含浸を促進する。

しかし他の観点から、樹脂／強化用繊維の混合物が、一旦噴霧が行われた時、ローラーによる平滑化の操作の前及び後のいずれでも、垂直な壁に対して十分に保持されること、即ち混合物又は樹脂の自重による垂下、これは開放鋳型の最下部に蓄積する傾向となる、が発生しないことがまさに必要である。

この混合物はまた、鋳型の表面に対して所定の位置に樹脂が保持されうるような強化用繊維の「網目」によって十分に剛性があることが重要であり、これはむしろ樹脂中で「相溶性」がより少なく、「溶解性」がより少ない傾向のサイズ処理である。

それゆえに適切なサイズ剤処方のために折衷案を見出すことが必要となる。このタイプの成形に適したサイズ剤は、フランス特許第2 2 7 9 6 8 8号で知られている。この特許では、ポリビニルアセテート、潤滑剤、塩素化クロムメタクリレート及びガンマ（エチレンジアミン）プロピルジメトキシシランの水性混合物を使用している。この特許では、ポリビニルアセテートからなる結合性の皮膜形成剤一種だけのために、同時に含浸速度と保持性の二つの特性を最適化する可能性なしに、含浸速度又は保持性のいずれかを犠牲にして初めて、折衷条件で作ることができるように見える。

本発明の目的は、特に同時噴霧による開放鋳型成形の技術に特に適した強化用繊維のための新規なサイズ剤を開発することである。これは、特に鋳型の中でより良好な繊維／樹脂の含浸性とこの混合物のより良好な保持性を同時に達成することを可能とするものである。

発明の要約

本発明の主題は、特に水性溶液から得られたサイズ剤組成物で被覆されたガラス繊維であり、このサイズ剤組成物は結合性被膜形成剤として、少なくとも一種の低分子量ポリビニルアセテート（以下において「A」と称する）と少なくとも一種の熱自己架橋性ポリビニルアセテート共重合体（以下において「B」と称する）を、A／Bの重量比が1又はそれ以上の割合で含有するものである。

この点に関して、本発明では「サイズ剤組成物で被覆されたガラス繊維」とは

「・・・を含有するサイズ剤組成物で被覆された」ガラス繊維というものであることを指摘しておかねばならない。換言すると、サイズ剤付着装置の出口で得られた意図する組成物で被覆された繊維のみでなく（必要に応じてサイズ剤組成物の成分が別々に付着したり、数回のステップで付着することもできる）、乾燥後及び／又は意図したその他の処理の後のこれらの同じ繊維も含まれる。その他の処理とは、例えばサイズ剤組成物からある種の成分を除去すること（特に、組成物が水性分散液又は水溶液の形態の時は組成物中に含まれる水分）、及び／又は該組成物に含まれるある種の成分を重合させる及び／又は架橋させることである。

更に本発明の説明では、熱的に「自己架橋性」の語句は、熱に対して反応性で、特定の架橋剤を添加することなしに共重合の網目構造に付加的な結合を生み出す（これらの結合は共重合体の架橋及び／又は重合度の増加を意図する）ような能力がある一定数の機能を持った共重合体であると理解される。「自己架橋」の語句もまた、サイズ剤組成物の少なくとも他の一つの成分と架橋することのできるポリマーで、特に低分子量ポリビニルアセテートA中に含まれるポリビニルアルコールと架橋できるか或いは代替としてシラン、可塑剤等であると理解される。

上述のように、本発明は自己架橋される時の、しかしまた繊維に加えられた熱処理の後に部分的に又は完全に架橋された時の共重合体「B」に関する。架橋は触媒、特に4級アンモニウム型の触媒によって促進される。

しかし、ついでながら、「自己架橋」の語句によって本発明がサイズ剤中に架橋剤を入れる可能性を排除するものではない。

本発明の説明では、繊維（fibres）の語句は、ダイの複数のフィラメントのねじれない集合によって得られる原糸のみでなく、これらの原糸から誘導されるいかなる製品、特にこれらの原糸をロービング（ガラス繊維のフィラメント数十本を加燃せずに一束にまとめたもの）にした集合体をも意味すると理解される。

従って、これらは、「集合した」ロービングであり、原糸の数個の糸巻きを同時に巻き戻し、次いでそれらを再集合し、粗いロービングの形で回転支持体の上にそれらを巻き付けることによって得られる。これらは、集合したロービングの

それに対応する番手（単位長さ当たりの重量）をもったゆるい粗紡糸（slubs）

であり、しかし回転支持体に巻き取られる前に複数のフィラメントからダイで直接的に得られるところの「直接の」ロービングであることもできる。

発明の詳細な記録

化合物「A」と「B」の組み合わせは、同時噴霧による成形技術に使用を意図したガラス繊維のサイズ処理のために極めて有利であることが証明された。事実、化合物「A」と「B」の性質は完全に相補的である。低分子量ポリビニルアセテート「A」は、通常この技術に使用される樹脂、即ちポリエステル及び／又はエポキシ樹脂と高い化学的相容性を有している。結果として、このタイプの樹脂に非常に早くかつ完全に「溶解」することができ、強化用繊維の樹脂による高度かつ急速な含侵を達成し、集合体の造形性を増強する。その上、この有利な性質は、樹脂に溶解性が少ない化合物「B」が、同時に強化用繊維が十分な剛性を有することを確保し、良好に分散した噴霧を確実にし、更に鋳型中に置かれた繊維／樹脂集合体を成形操作の終了まで保持するので、繊維／樹脂混合物の機械的強度を損なうこと無く得られる。従って、これは同時に強化繊維用の網目を通る樹脂の良好な「錨作用」と、混合物中で二種の物質の良好な分布／分散をもたらす。

結合剤組成物中で「A」と「B」のそれぞれの含量を変えることによって、所望の性質を最適化することができる。しかし、もしA/Bの重量比が1以下とすると繊維への樹脂の含侵が極めて不十分となるので、A/Bの重量比は1以上とすることが好ましい。好ましくはA/Bの重量比は1.3から1.0の間であり、特に好ましくは2.5から6.0である。

「A」と「B」の各化合物の性質はまた、正確な樹脂の種類と繊維の種類に応じて調整することが好ましい。

かくして、（ゲル浸透クロマトグラフィで決定した）平均分子量が60,000以下、特に40,000から60,000の間、例えば好ましくは約50,000のポリビニルアセテート「A」を選択した。この分子量の範囲は通常このタイプのポリマーに対して「低分子量」として定義されるものに対応する。これは

ポリマーが樹脂に急速に「溶解する」ことを可能にする。この性質を定量的に測定する他の方法は、化合物「A」のトルエンへの熱溶解性の評価である。有利に

は、かかる溶解性が少なくとも70%、特に70から95%の間、更には約85%のポリビニルアセテートを選択した。

共重合体「B」に関しては、これはポリビニルアセテートと少なくとも一つの他の種類のモノマーとの共重合から導かれる。この共重合体の具体的な例は、ポリビニルアセテートとN-メチロールアクリルアミドの共重合体である。これは樹脂中で「A」よりも著しく低い「溶解性」となるように選択する。この低い溶解性は、ちょうど「A」についてと同様にトルエン中の熱溶解性の測定によって評価できる。「B」の共重合体は、好ましくはそれがトルエン中の熱溶解性が60%以下、特に約50%のものが選択される。

更には、以下において剤「C」として引用する少なくとも一種の可塑剤を導入することが有利である。この剤は少なくとも部分的にビニルアセテート「A」及び／又は共重合体「B」を部分的に可塑化する。「A」及び／又は「B」重合鎖をもっと柔軟にすることによって、そのガラス転移温度 T_g を低くできる。可塑剤の存在は、繊維／樹脂混合物の造形性即ち、複雑な鋳型の形状にさらに密着して合わせる能力を改善する。グリコール誘導体、例えばジエチレングリコールジベンゾエートとプロピレングリコールジベンゾエートの混合物は可塑剤として使用することができる。サイズ剤組成物中の可塑剤の含量は、良好な造形性の所望の効果をj得るように、一方同時に強化用繊維に一定のレベルの剛性を保持するように調整すべきである。したがって、有利には重量比 $C/(A+B)$ が0.05から0.2の間、特に0.10から0.15の間となるように、組成物中に一種又は二種以上の可塑剤の導入を選択することができる。

水相でサイズ剤組成物を調合するときに、「A」及び／又は「B」の可塑化反応を容易にし、特に促進するために、可塑剤が水に溶解しない又は単に少し溶解する場合は、可塑剤と共に少なくとも一種の界面活性剤を組み合わせることが有利である。この界面活性剤（以下において「D」と称する）は、好ましくは非イオン性であり、例えば分子量が400以下のポリエチレングリコール誘導体が選

ばれる。

可塑剤の可溶化性を改良することによって、界面活性剤「D」の使用により、可塑化反応がより早く例えば約30分の間に起こり、サイズ剤組成物の製造にお

ける時間を節約することとなる。

更に、本発明のサイズ剤組成物は、好ましくは数種の添加物を含むことができる。

サイズ剤組成物は、ガラスの表面にサイズ剤の付着を可能にする少なくとも一種のカップリング剤をも含むことができる。これらは特にシランの群から選ばれる化合物であり、特に例えばアミノシラン（以下において「E」と称する）とビニルシラン又はメタアクリルシランのような不飽和シラン（以下において「F」と称する）のような少なくとも二種のシランの組み合わせから選ばれる化合物である。この組み合わせは、共重合体「B」に対するポリビニルアセテート「A」と多少類似した態様で、これらの二種のシランがかなり相補的な役割を持っているので好ましい。これは、アミノシラン「E」が鋳型中の繊維／樹脂混合物の十分に分散した噴霧と良好な機械的「保持」を増強する方向に貢献し、一方不飽和シラン「F」が樹脂による繊維の含侵／湿潤を改善する傾向があるからである。これらの二種のシランの組み合わせはまた、繊維の良好な切断能力を強化する。この組み合わせは、クロムやチタン誘導体を含むサイズ剤組成物で処理した繊維で一般に得られるそれと同等の切断品質を繊維に付与することを可能にするということは注目すべきである。

サイズ剤組成物はまた、少なくとも一つの潤滑剤及び／又は帯電防止剤（以下において「G」と称する）、特に有機第四級アンモニウム塩型のカチオン性化合物を含むことができる。この添加剤は、特にその製造中の機械的な摩損からの繊維の保護を増強する。

これらの添加剤のすべては、容易な製造を可能にし、十分に集合して保持し、問題を生ずることなく繊維自身の切断操作を補助し、そして複合材料の製造過程で繊維が樹脂中に十分に組み込まれる、このような強化用繊維を得るように協同して作用する。

サイズ剤組成物を構成する種々の化合物の含有量は、好ましくはその乾燥抽出物が2から10%の間、特に約6%であるように選択される。

本発明に従って被覆された繊維は、12から15 μm 、特に13 μm のフィラメントの直径、40から60テックス（1テックスは1g/kmに対応する）、

特に約45テックスの番手（即ち、単位長さ当たりの質量）を有するものが有利である。

従来の同時噴霧による成形の場合には、12 μm 以上のフィラメント直径を使用することは一般的ではなく、この場合には繊維の樹脂による含浸を増強するために10から11 μm のフィラメントの直径がむしろ好まれる。しかし、本発明のサイズ剤組成物で処理することによって、このようなフィラメントの直径（12から15 μm ）が、繊維への含浸及び繊維／ポリマー集合体の造形性の能力を損なうことなく使用でき、これは工業的に大変大きな利点である。この比較的大きな直径のフィラメントの製造が、より良好な収率を達成することができ、製造ラインでの形成された繊維の破壊の危険を著しく低減できることは良く知られている。

40から60テックスの番手、即ち非常に高い番手ではない繊維（上記の比較的大きな直径のフィラメント）を使用することが好ましく、これには種々の理由がある。第一に、この比較的大きな直径のフィラメントを使用するときには、平行して低い番手の繊維の併用を選択できる利点がある。かくして、繊維の堅さが過度に大きくなるという危険が無くなる。繊維が過度に堅いことは鋳型に対して繊維／樹脂混合物の正しい造形性について好ましくない。次に、低い繊維番手を併用することにより、樹脂中の繊維の分布が良好で、等しく噴霧された、均一なそして緻密な切断繊維の網目が選られ、従って、浸透性の低い表面となる。その結果として、樹脂と接触する強化用繊維の領域が最適となり、繊維によって「吸収」された樹脂のレベルが増加し、そして鋳型壁への混合物の保持性が、ローラーの通過前に著しく強化される。

低い番手の繊維の併用で得られる補足的な利点は、一旦その製造が完了した時の複合材料の表面の外観が改善されることである。即ち、それは繊維条の「圧痕」

がより見えにくく、「浮き上がり」がより少ないという意味において「ガラス繊維の筋」(marked)や「引っ張りの筋」(taut)がより少ない外観となる。

その上、噴霧に先立って「ゲルコート」として知られる樹脂単味の層から作られるものの使用の有無にかかわらず、本発明が同時噴霧による複合材料の製造に適用できることがわかる。

本発明の主題はまた、強化用繊維に付着される前のサイズ剤組成物そのものである。好ましくは、それは水性溶液として調製され、以下のものを含む。

- ・水性溶液の重量パーセントとして、5から9の間の含有量であるポリビニルアセテート「A」。
- ・水性溶液の重量パーセントとして、1から4の間の含有量であり、またA/Bの重量比が1以上である共重合体「B」。
- ・水性溶液の重量パーセントとして、0.05から5の間の含有量であるシラン誘導体、特にアミノシラン「E」及び不飽和シラン「F」。
- ・水性溶液の重量パーセントとして、0.4から0.9の間の含有量である一種(又はそれ以上)の可塑剤「C」、特にグリコール誘導体型のもの。
- ・水性溶液の重量パーセントとして、0.1から0.4の間の含有量である少なくとも一種の界面活性剤「D」。
- ・水性溶液の重量パーセントとして、0.1から0.3の間の含有量である一種(又はそれ以上)の潤滑剤「G」、特に有機第四級アンモニウム塩。
- ・必要に応じて、所望の値に水性溶液のpHを調整するのに十分な量の有機酸のような有機酸「H」。

上述したように、水性溶液は原糸を構成するフィラメント上に沈着する。水分は、通常繊維/ロービングが集められた時に乾燥して除去される。全体の或いは部分的な重合/架橋が特に化合物「B」で起こるのは、この乾燥ステップの間或いは引き続き熱処理の間である。

本発明の主題は、またかかるサイズ剤組成物の製造方法である。この方法は、好ましくは溶液S1中でのシラン誘導体「E」及び「F」の加水分解のステップ、溶液S2中での化合物「D」及び必要に応じて「G」の存在下で化合物「A」

及び「B」の「化合物」Cによる可塑化のステップ、そして最後にS1とS2の該溶液の混合のステップを含む。

本発明の主題はまた、少なくともその一部が上で定義したサイズ剤組成物で被覆された強化用繊維及びポリエステル及び／又はエポキシのような熱硬化型のポリマーと結合した複合材料である。複合材料中のガラスの含有量は、一般的に20から40、特に25から35重量%の間である。

本発明の主題はまた、開放鋳型に対して樹脂と切断されかつサイズ処理されたガラス繊維との同時噴霧により成形する技術を使用した、これらの複合材料の製造方法である。本発明のサイズ剤組成物の使用は、同時噴霧による成形技術のみに限定されるものではない。この組成物は、切断ガラス繊維の形態で強化に使用される複合材料の製造のいかなる技術に対してもさらに一般的に使用することができる。これは、場合によりSMC（シート成形コンパウンド）と呼ばれる、予備含浸したマットの圧縮成型技術であることもできる。この技術では、材料は、切断ガラス繊維、樹脂及び必要な助剤からなるプレプレグ（強化用ガラス繊維又はロービングにある程度まで硬化を進めた熱硬化性樹脂を含浸させたもの）のシートの形態で使用される。これらはまた、高速度で回転するマンドレル（中空成形品の内面を成形する芯型）中に切断ガラス繊維と樹脂を噴霧し、樹脂が遠心力の作用の下で強化用材料に含浸されることからなる遠心成形技術であることもできる。

本発明の他の詳細と有利な特徴は、何ら限定することなく実施例（以下に特記しない限り単に「例」という）と共に、以下の記述から明らかとなろう。

例1：

本発明のサイズ剤組成物を、以下の出発原料を使用して製造した。

- ・化合物「A」：「Vinamul 8852」の名前で、Vinamulにより販売されている分子量50000のポリビニルアセテート。
- ・化合物「B」：「Vinamul 8828」の名前で、Vinamulにより販売されているポリビニルアセテートとN-メチロールアクリルアミドの共重合体。

・化合物「C」：「K-Flex 500」の名前で、Akzo Chemicalにより販売されているジエチレングリコールジベンゾエートとプロピレングリコールジベンゾエートとの重量比50/50の混合物。この代わりに、化合物「C」は、「Santicizer 160」の名前で、Monsantoにより販売されているブチルベンジルフタレート、又は「Plastomol 1 DOA」の名前で、BASFにより販売されているジオクチルアジペートから構成されても

良い。

・化合物「D」：「Secoster ML 400」の名前で、Steran Europeにより販売されている分子量400のポリエチレングリコール。この代わりに、わずかに分子量の大きいポリエチレン、特に分子量1000の「Carbowax 1000」の名前で販売されているポリエチレンも使用できる。

・化合物「E」：「A1126」の名前で、OSIにより販売されているジアミノシラン。適当な他のアミノシランもまた使用可能である。

・化合物「F」：「A151」の名前で、OSIにより販売されているビニルトリエトキシシラン。この化合物「F」は、他の種類の不飽和シランからなるものであることができる。それは、例えばそれぞれ「A 172」及び「A 174」の名前でOSIにより販売されているような、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン或いはγ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランである。

・化合物「G」：「Arquad C35」の名前で、Akzo Nobel Chemicalsにより販売されている第四級アンモニウム塩で、椰子トリメチルアンモニウムクロライドの化学式を持つ。この化合物「G」はまた、「Neoxil AO5620」の名前で、DSMにより販売されているオキシエチレン第四級アンモニウム塩、又はこの代わりに「Emerstat 6660」の名前で、Henkel Corporationにより販売されているアルコキシ化第四級アンモニウムエトサルフェートに基づくことができる。

・化合物「H」：ぎ酸。

サイズ剤は水溶液であり、最終的な水の全容積に比例して導入される各化合物

の重量含量は以下の通りである：

A： 6.50%

B： 2.60%

C： 0.59%

D： 0.26%

E： 0.26%

F： 0.26%

G： 0.20%

H： 最終的なpHが約4.0となるに十分な量。

3600リットルのサイズ剤組成物が以下の方法によって製造された。

・ a) 「E」及び「F」のシランを一緒に加水分解した：

1800リットルの水が、水中80容積%の濃度で1.5kgのぎ酸によって酸性に調整された。最初にシラン「F」を導入し、次いで20分後にシラン「E」を加えた。加水分解生成物のpHは、必要あればぎ酸を添加して4.5に調整された。

・ b) ポリビニルアセテート「A」と共重合体「B」を一緒に可塑化した：

「A」、ついで「B」を前記a)における容器とは別の容器に引き続いて導入した。これを約400リットルの水で希釈し、その後まず化合物「G」を、次いで「D」と「C」の混合物を連続的に事前の希釈なしに添加した。混合物を少なくとも15分間攪拌を継続し、次いで水で約1000リットルに希釈した。可塑剤Cと非イオン性界面活性剤Dの作用によって、この可塑化のステップは非常に短い。

・ c) 製造の完了：

可塑化された混合物を加水分解生成物中に注ぎ、容積を水で3600リットルに調整し、必要あればpHをぎ酸を添加して4に調整し、そして乾燥抽出物を約6.3%に調整した。

このようにして調製されたサイズ剤組成物は、2,400穴ダイの下で延伸されて糸巻きの形に集められた直径13μmのガラスフィラメントからなる原糸が

、公知の態様でサイズ処理するために使用される。これらの原糸の番手は44テックスである。原糸の巻糸はまた、公知の方法で適当な熱処理によって乾燥される。この乾燥は、サイズ剤組成物からの水分の除去と、組成物中の架橋／重合の可能性のあるすべての化合物を、特にここでは化合物「B」を、少なくとも部分的に架橋／重合することを意図している。一般に、乾燥工程は巻糸の重量に依存するが、約110から140℃の温度で12から18時間継続する。

次いでそれ自身公知の方法で、ガラス繊維はロービングとして集められる。各ロービングは54本の原糸から成る。

このようにして得られたロービングは、以下の条件で同時噴霧方式として知られた開放鋳型での成形技術によって複合材料を製造するために使用される：

- ・鋳型は、高さ1mの垂直壁と、深さ0.20mで高さ0.20mの階段のステップと、1mの水平の壁を持った階段の形をした鋳型である。この壁は樹脂／強化材混合物の造形性を評価するために、深さ2cmの2本の溝を有している。

- ・樹脂は、低粘度で平均的な反応性の、そして非チキントロピー性のオルトフタル酸の不飽和ポリエステル樹脂である。これは、「Norsodyne S 2010V」の名前でCray Valleyから販売されている樹脂である。その粘度は18℃で5.6ポイズである。

- ・鋳型に対する噴霧は、垂直と水平の二つの交差層を有するVenusの名前でMatrasurによって販売されているスプレーガンを使用した。

- ・樹脂／強化用繊維の比率は、複合体が27重量%のガラスを含むような値である。

例2：

これは使用した原糸が44テックスの番手の代わりに60テックスであること以外は、すべての点で例1と同一である。

例3（比較例）：

この例では例1の結合剤A及びBの組み合わせを使用せず、水溶液中で9.1重量%の濃度（即ち、例1のAとBの含量の合計）で化合物Aのポリビニルアセテートのみを使用するという意味において、比較例である。他のすべてのパラメ

ーターは例1のそれと同一である。

例4（比較例）：

例1の条件を再現したものであるが、強化材として、噴霧成形の技術に適したものとして「6313」の名前でPPGによって販売されてるサイズ処理されたガラス繊維を使用したという意味において、これもまた比較例である。

下記の表1に、これらの4種の例のそれぞれについて以下のデータを対照して示す。

(A) 噴霧条件：

- ・噴霧形式、秒で表わしたt. spray
- ・噴霧後の鋳型上の樹脂／ガラス繊維集合体によって形成された「カーペット」の厚さ。この厚さはmmで表わされ、垂直壁(e. v.)、階段のステップ(e. m.)及び水平壁(e. h.)の上で測定した。カーペットの平均厚さ(e. ave.)は、これらの値から求めた。

・秒で表わした巻き取り時間(t. wind)。即ち、「カーペット」の表面でスプラインローラーを通過させることを含む巻き戻し操作に要する時間。

(B) ガラス繊維／樹脂混合物の性能評価：

- ・カーペットの均一性(u. carpet)
- ・飛散する「フラッフ」のレベル(fly b.)、即ち、噴霧中に飛散してゆく繊維条のレベル。
- ・巻き取りの容易性(w. ease)
- ・溝の部分で観察した造形性(conf.)
- ・壁への保持性(hold)
- ・含浸の質(impreg.)

これらのすべての評価は、1（最悪）から3（最善）のスケールで単位なしで表わす。

表 1

		例 1	例 2	例 3 (比較例)	例 4 (比較例)
a	t.spray	1 0 8	1 1 3	1 3 2	1 1 8
	t.wind	2 3 0	2 6 0	2 5 0	2 5 0
	e.v.	2 . 3	2 . 6	3 . 4	2 . 3
	e.m.	2	2 . 1	—	2 . 4
	e.h.	2 . 1	2	2 . 9	2 . 1
	e.ave.	2 . 1	2 . 2	3 . 1	2 . 3
b	u.carpet	3	3	2	2 . 5
	b.fly	2 . 5	2 . 5	1 . 5	1 . 5
	e.wind	3	3	2	3
	conf.	3	3	2 . 5	2
	hold.	3	2 . 5	1	1
	impreg.	3	3	2	3

この表から、例 1 は、急速な含浸及び中でも垂直壁への良好な保持性を伴って特に均一な「カーペット」が得られることが分かる。このことは、例 2 についてもまた僅かに劣るが、それにもかかわらず垂直壁に対して十分な保持性を有する事例である。

一方、例 3（比較例）は、先の二つの例よりも全体ではかに劣る結果を示す。

含浸の質は不十分で、垂直壁への保持は非常に劣っている。同様に、例 4（比較例）は同じく不満足な結果、即ち垂直壁への保持性が著しく不十分であることを示す。

更に、例 1 及び 2 で開放鋳型への噴霧を繰り返したが、今回は 2 回よりもむしろ 4 回の連続的噴霧を行った。これらは例 1 a 及び 2 a の番号を付した。この方法において更に微妙な条件を採用した時でさえも、樹脂／強化材集合体の垂直壁への保持性はまだまだかなり十分であり（上記の尺度で、実施例 1 a では 3、実施例 2 a では 2 と評価した）、優れた造形性を有しており（両者の場合とも 3）、そして優れた含浸性を持つ（両者の場合とも 3）。

結論として、全体で A と B とが非常に著しくサイズ処理の性能を増強するように互いに補完するので、A と B の二種の結合剤の組み合わせが特に有利であることがわかる。この結果は、もしこれらの剤のいずれかが単独で使用されるならば

予期することはできなかった。

本発明のサイズ剤の主な利点のひとつとして、鋳型の上で樹脂／強化用繊維集合体の垂直壁への保持性が非常に著しく改善され、同時噴霧による成形技術の関係では更に著しく改善されるということを指摘すべきである。

更に、予想される噴霧の種類の数として、ガラス繊維の構成、特にその番手を適合させうることの価値もまた指摘することができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 97/01938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C25/02 C08J5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 358 501 A (TEMPLE CHESTER) 9 November 1982 see example 1	1, 5, 9, 10, 14
A	WO 95 09133 A (PPG INDUSTRIES INC) 6 April 1995 see table 1	1, 5, 14
A	US 4 457 970 A (DAS BALBHADRA ET AL) 3 July 1984 see column 12, line 45 - line 65	1, 14
A	US 3 968 068 A (HAGGERTY WILLIAM N) 6 July 1976 see column 4, line 30 - line 39	1, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 February 1998

Date of mailing of the international search report

16/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5618, Patankers 2
NL-2200 PH Rijswijk
Tel: (+31-70) 540-2040, Tx: 31 051 epo nl,
Fax: (+31-70) 540-5018

Authorized Officer

Shade, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Inv. Application No.
PCT/FR 97/01938

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim i.e.
A	FR 2 186 440 A (JOHNS MANVILLE) 11 January 1974 see claims 1-3 -----	1,5,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01938

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4358501 A	09-11-82	BE 872343 A	28-05-79
		CA 1115876 A	05-01-82
		CH 642034 A	30-03-84
		DE 2853755 A	21-02-80
		FR 2433604 A	14-03-80
		GB 2030611 A, B	10-04-80
		JP 1145938 C	12-05-83
		JP 55027889 A	28-02-80
		JP 57038538 B	16-08-82
		NL 7810824 A, B,	18-02-80
WO 9509133 A	06-04-95	CA 2172609 A	06-04-95
		DE 69402882 D	28-05-97
		DE 69402882 T	11-09-97
		EP 0721433 A	17-07-96
		JP 9503245 T	31-03-97
US 4457970 A	03-07-84	NONE	
US 3968068 A	06-07-76	AU 8150875 A	02-12-76
		CA 1076728 A	29-04-80
		ZA 7503027 A	28-04-76
FR 2186440 A	11-01-74	AR 194676 A	31-07-73
		AU 5582273 A	21-11-74
		BE 799564 A	16-11-73
		DE 2328129 A	10-01-74
		NL 7307055 A	04-12-73



US006183676B1

(12) **United States Patent**
Gonthier(10) **Patent No.: US 6,183,676 B1**
(45) **Date of Patent: Feb. 6, 2001**(54) **SIZED GLASS FIBERS INTENDED FOR
REINFORCING POLYMERS**(75) **Inventor: Michel Gonthier, Jacob-Bellecombette
(FR)**(73) **Assignee: Vetrotex France S. A., Chambéry (FR)**(*) **Notice: Under 35 U.S.C. 154(b), the term of this
patent shall be extended for 0 days.**(21) **Appl. No.: 09/091,417**(22) **PCT Filed: Oct. 29, 1997**(86) **PCT No.: PCT/FR97/01938**§ 371 Date: **Aug. 26, 1998**§ 102(e) Date: **Aug. 26, 1998**(87) **PCT Pub. No.: WO98/18737****PCT Pub. Date: May 7, 1998**(30) **Foreign Application Priority Data**

Oct. 29, 1996 (FR) 96 13174

(51) **Int. Cl.** **B29C 41/10; B29C 70/06;
B29C 70/30**(52) **U.S. Cl.** **264/128; 264/109; 264/309;
428/375; 428/378**(58) **Field of Search** **264/109, 123,
264/128, 257, 309, 328.18; 523/402, 412,
415; 428/268, 288, 290, 363, 375, 378,
403, 407**(56) **References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**3,968,068 * 7/1976 Haggerty 260/29.6 RB
4,358,501 * 11/1982 Temple 428/268
4,457,970 * 7/1984 Das et al. 428/290**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

95/09133 * 4/1995 (WO) .

* cited by examiner

Primary Examiner—Angela Ortiz(74) *Attorney, Agent, or Firm—Obilon, Spivak, McClelland,
Maier & Neustadt, P.C.*(57) **ABSTRACT**

The invention relates to glass fibers coated with an sizing composition. The said sizing composition, which is obtained in particular from an aqueous solution, comprises as bonding film-forming agents, a combination,

of at least one low-molecular-weight polyvinyl acetate A, of at least one thermally self-crosslinking polyvinyl acetate copolymer B,

in an A/B weight ratio greater than or equal to 1.

34 Claims, No Drawings

SIZED GLASS FIBERS INTENDED FOR REINFORCING POLYMERS

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The invention relates to sized glass fibres intended for reinforcing organic materials of the polymer type, in order to obtain so-called composite materials having enhanced mechanical properties.

The invention also relates to the sizing compositions used to coat the said fibres, to the process for manufacturing the composites, and to the composites thus obtained.

In a known manner, reinforcing glass fibres are manufactured from molten glass threads flowing through die orifices, these threads being drawn mechanically in the form of continuous filaments. These filaments are coated with an sizing composition usually in aqueous solution, by passage over sizing members of the coating roll type, before being assembled, torsion-free, as base fibres, which are then collected, in particular by winding on a rotating support.

The use of sizing compositions is made necessary for various reasons: firstly, at the stage of manufacturing reinforcing fibres, the sizing serves as lubricant, protecting the fibres from the abrasion that results from them rubbing against various collecting, winding, etc. members at high speed.

In addition, especially once the sizing has dried, polymerized and/or crosslinked, it provides the fibres with a certain amount of cohesion and makes them hold together by creating inter-fibril bonds, thereby avoiding untimely breakage of the fibres and facilitating their handling.

Secondly, at the stage of manufacturing the composite material, sizing enhances the wetting/impregnation of the fibres by the polymer matrix to be reinforced—which is referred to hereinbelow as the “resin”—by helping to create fibre/matrix bonds. The mechanical properties of the final composite material and its resistance to osmosis depend, in particular, on the quality of the fibre/matrix adhesion and the wetting or impregnation capacity.

It is thus seen that in order to assume all of these roles, the formulations of sizing compositions for reinforcing glass fibres are very complex to develop since they must take account of many manufacturing parameters and will depend especially on the type of fibre to be coated, on the type of polymer used for the resin of the composite and, lastly and above all, on the actual mode of manufacture of the composite.

The invention relates particularly to sizing for reinforcing fibres which are incorporated into thermosetting-type polymer matrices such as those belonging to the polyester and/or epoxide family in order to manufacture composite articles by processes known as “open cast processes”, that is to say processes by simple moulding, without a counter-mould, which have the advantage of being able to produce, for low investment costs, prototypes, one-off articles or short-run articles, with great freedom in the choice of the shape and the size of the articles.

The invention relates more particularly to sizing for open cast processes known as “moulding by simultaneous spraying”, in which the material is deposited in the mould by means of a spray gun which cuts the glass and sprays it onto the mould at the same time as the resin. The operation is usually completed by running a splined roller over it, this smoothing the surface and ironing out any bubbles. Optional attractive of a layer of pure resin, or “gel-coat”, to the mould makes it possible to obtain a finished face of attractive appearance.

Although moulding by simultaneous spraying is relatively simple to carry out, it requires that the glass fibres, and most particularly their sizing, have properties that are highly specific to this technique, and these properties may appear to be relatively incompatible with each other.

It is important for the fibres to stay held together after cutting and not to “filamentize” until the end of the spraying against the mould. In addition, it is important for the spraying of the cut fibres to be carried out in a well-dispersed manner, in order for them to form a “carpet” of very uniform density and thickness against the mould.

It is also necessary to obtain impregnation of the reinforcing fibres by the resin which is both rapid and complete, since there is no separate step here of mixing by blending between resin and reinforcing fibres. The sizing should thus aid this impregnation, by being very chemically compatible with the resin in order to establish the fibre/resin bonds.

But from another standpoint, it is just as necessary for the resin/reinforcing fibre mixture to “hold” well to a vertical wall once the spraying has been carried out, both before and after the smoothing operation with the roller, that is to say that there should be no sagging of the mixture or of the resin which tends to accumulate in the lowest part of the open mould.

It is thus also important for this mixture to be sufficiently rigid, with a reinforcing fibre “network” which can hold the resin in place against the surface of the mould, which rather tends towards sizing which is less “compatible” and less “soluble” in the resin.

2. Description of the Related Art

A compromise therefore needs to be found in order for the sizing formulation to be suitable. Thus, sizing suited to this type of moulding is known from patent FR-2,279,688, which uses an aqueous mixture based on polyvinyl acetate, a lubricant, chromic methacrylate chloride and gamma (ethylenediamine)-propyldimethoxysilane. With only one bonding film-forming agent made of polyvinyl acetate, it would seem that the compromise can operate only at the expense either of the rate of impregnation or of the holding, without it being possible to optimize these two properties at the same time.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

The aim of the invention is thus to develop novel sizing for reinforcing fibres which is particularly suited to the technique of open-cast moulding, in particular by simultaneous spraying, and which especially makes it possible to jointly achieve better fibre/resin impregnation and better holding of the mixture in the mould.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The subject of the invention is glass fibres coated with an sizing composition which is obtained in particular from an aqueous solution and which comprises, as bonding film-forming agents, a combination of at least one low-molecular-weight polyvinyl acetate (referred to hereinbelow as “A”) and of at least one thermally self-crosslinking polyvinyl acetate copolymer (referred to hereinbelow as “B”), in an A/B weight ratio greater than or equal to 1.

In this respect, it should be pointed out that, according to the invention, the expression “glass fibres coated with an sizing composition” is understood to refer to glass fibres “which have been coated with an sizing composition comprising . . .”, that is to say not only fibres coated with the

composition in question obtained at the outlet of the size deposition device(s) (it being optionally possible for the components of the sizing composition to be deposited separately or in several steps), but also these same fibres after drying and/or after other treatments intended, for example, to remove certain components from the sizing composition (in particular the water included in the composition when the composition is in the form of an aqueous dispersion or solution) and/or to polymerize and/or to crosslink certain components of the said composition.

Still within the context of the invention, the term thermally "self-crosslinking" is understood to refer to a copolymer having a certain number of functions which are capable of reacting to heat and of creating additional bonds in the copolymer network, without it being necessary to add a specific crosslinking agent, these bonds being intended to crosslink the copolymer and/or to increase its degree of polymerization. The term "self-crosslinking" is also understood to refer to a polymer which is capable of crosslinking with at least one other constituent of the sizing composition, especially with the polyvinyl alcohol contained in the low-molecular-weight polyvinyl acetate A, or alternatively a silane, a plasticizer, etc.

As mentioned above, the invention relates to the copolymer "B" when it is self-crosslinking, but also when it has partially or totally crosslinked after a given heat treatment of the fibres. The crosslinking can be facilitated by a catalyst, in particular of the quaternary ammonium salt type.

Incidentally, however, by the term "self-crosslinking", the invention does not exclude the possibility of incorporating a crosslinking agent into the sizing.

In the context of the invention, the term fibres is understood to refer not only to the base fibres obtained by torsion-free assembly of a plurality of filaments in a die, but also any product derived from these base fibres, in particular assemblies of these base fibres into rovings.

Thus, these may be "assembled" rovings, which are obtained by simultaneously unwinding several reels of base fibres and then reassembling them and winding them onto a rotating support in the form of base rough rovings. They can also be "direct" rovings, which are slubs with a yarn count (mass per unit length) equivalent to that of the assembled rovings, but which are obtained directly at the die from a plurality of filaments before being wound on rotating supports.

The combination of the compounds "A" and "B" has proved to be extremely advantageous for glass fibre sizings intended to be used in techniques of moulding by simultaneous spraying. The properties of the compounds "A" and "B" are, in fact, entirely complementary: the low-molecular-weight polyvinyl acetate A has high chemical compatibility with the resins usually used in these techniques, that is to say polyester and/or epoxy resins. As a result, it is able to "dissolve" very rapidly and completely in these types of resin, thereby achieving high and rapid impregnation of the reinforcing fibres by the resin and enhancing the shapeability of the assembly. What is more, this advantageous property does not have to be obtained to the detriment of the mechanical strength of the fibre/resin mixture, since compound "B", which is less "soluble" in the resin, at the same time ensures that the reinforcing fibres are sufficiently rigid, ensures well-dispersed spraying and holds the fibre/resin assembly in place in the mould up to the end of the moulding operations. This therefore simultaneously provides good "anchoring" of the resin by the reinforcing-fibre network and good distribution/dispersion of the two types of material in the mixture.

By modifying the respective contents of "A" and "B" in the bonding composition, the desired properties can be optimized. However, it is preferable to choose an A/B weight ratio of at least 1, since the impregnation of the fibres by the resin is rarely sufficient if a ratio less than 1 is chosen. Advantageously, the A/B weight ratio lies between 1.3 and 10, in particular between 2.5 and 6.0.

The properties of each of the compounds "A" and "B" can also be favourably adjusted depending on the exact type of resin or the type of fibre.

Thus, a polyvinyl acetate "A" with a weight-average molecular weight (determined by gel permeation chromatography) of not more than 60,000, in particular between 60,000 and 40,000, for example about 50,000, is preferably chosen. This weight range usually corresponds to that defined as "low molecular weight" for a polymer of this type. It enables the polymer to "dissolve" readily in the resin. Another way of quantitatively measuring this property is to evaluate the hot solubility in toluene of compound "A". Advantageously, a polyvinyl acetate which has such a solubility of at least 70%, in particular between 70 and 95%, especially about 85%, is selected.

As regards the copolymer "B", this is thus derived from the copolymerization of polyvinyl acetate and of at least one other type of monomer. A specific example of this copolymer is a copolymer of polyvinyl acetate and of N-methylolacrylamide. It is chosen so as to be markedly less "soluble" than "A" in the resin, and this lesser solubility can be evaluated by measuring its hot solubility in toluene, just as for "A". The copolymer in "B" is preferably chosen such that it has a hot solubility in toluene of not more than 60%, and especially of about 50%.

Moreover, it may be advantageous to introduce at least one plasticizer, referred to hereinbelow as agent "C" into the bonding composition, which agent will at least partially plasticize the vinyl acetate "A" and/or the copolymer "B". By making the "A" and/or "B" polymer chains more flexible, it lowers their glass transition temperature T_g . Its presence improves the shapeability of the fibres/resin mixture, that is to say its ability to match the shapes of complex moulds more closely. Glycol derivatives, for example a mixture of diethylene glycol dibenzoate and propylene glycol dibenzoate, can be used as plasticizers. The plasticizer content in the sizing composition should be adjusted in order to obtain the desired effect of good shapeability while at the same time retaining a certain level of stiffness in the reinforcing fibres. It is thus advantageously possible to choose to introduce one or more plasticizers "C" into the composition in order for the weight ratio C/(A+B) to be between 0.05 and 0.2, in particular between 0.10 and 0.15.

During the preparation of the sizing composition in an aqueous phase, in order to facilitate and especially to accelerate the plasticization reaction of "A" and/or "B", it is advantageous to combine at least one surfactant with the plasticizer(s) when the latter are not soluble or are only sparingly soluble in water. This surfactant, referred to hereinbelow as "D", is advantageously nonionic and chosen, for example, from polyethylene glycol derivatives with a molecular weight of not more than 400.

By improving the solubilization of the plasticizer(s), the use of a surfactant "D" results in time being saved in the manufacture of the sizing composition, the plasticization taking place much more quickly, for example in a period of about 30 minutes.

Moreover, the sizing composition according to the invention can advantageously comprise a certain number of additives.

The sizing composition can also comprise at least one coupling agent which makes it possible to attach the sizing to the surface of the glass. These can especially be compounds chosen from the silane family, and more particularly a combination of at least two silanes such as an aminosilane, referred to hereinbelow as "E", and an unsaturated silane such as a vinylsilane or a methacrylsilane, referred to hereinbelow as "F". This combination is preferred since these two silanes have quite complementary roles, somewhat in the same way as the polyvinyl acetate "A" relative to the copolymer "B". This is because the aminosilane "E" contributes towards enhancing well-dispersed spraying and good mechanical "hooking" of the fibre/resin mixture in the mould, whereas the unsaturated silane "F" rather has a tendency to improve the impregnation/wetting of the fibres by the resin. The combination of these two types of silane also enhances the ability of the thread to be cut properly. It should be noted that this combination makes it possible to impart to the fibres a cut quality equivalent to that generally obtained with fibres whose sizing composition comprises chromium or titanium derivatives.

The sizing composition can also contain at least one lubricant and/or anti-static agent, referred to hereinbelow as "G", in particular a cationic compound of the organic quaternary ammonium salt type. This agent especially enhances the protection of fibres against mechanical abrasion during their manufacture.

All of these additives work together towards obtaining reinforcing fibres which can be manufactured easily, which hold together well, which lend themselves to a cutting operation with no problem and which are satisfactorily incorporated into the resin during manufacture of the composite.

Preferably, the content of the various compounds constituting the sizing composition is chosen such that its dry extract is between 2 and 10%, and in particular about 6%.

The coated fibres according to the invention advantageously have a filament diameter of 12 to 15 micrometers, in particular 13 micrometers, and a yarn count (or mass per unit length) of 40 to 60 tex, in particular about 45 tex (1 tex corresponds to 1 g/km).

It is not common to use filament diameters of at least 12 micrometers in the case of moulding by simultaneous spraying, filament diameters of 10 or 11 micrometers being rather preferred in this case in order to enhance the impregnation of the fibres by the resin. However, by virtue of the sizing composition according to the invention, such filament diameters can be permitted without prejudicing the capacity for impregnation of the fibres and for shapeability of the fibre/polymer assembly, this being industrially advantageous: it is well known that manufacturing filaments of relatively large diameter allows better fibre-yields to be achieved, the risk of breakage of the formation fibres in the production line being especially reduced.

It is preferable to use fibre with yarn counts of 40 to 60 tex, that is to say not very high counts, and this is for various reasons: firstly, in using relatively high filament diameters, fibres with low yarn counts should, in parallel, be chosen: thus, there is no risk of increasing the stiffness of the fibre excessively, too stiff a fibre being unfavourable towards the correct shapeability of the fibre/resin mixture against the mould. Next, with a low fibre yarn count, there is good distribution of the fibres in the resin, a uniform sprayed, homogeneous and dense network of cut fibres is obtained, which consequently has a surface whose permeability is reduced. As a result, the area of the reinforcing fibres in

contact with the resin is optimal, the level of resins "absorbed" by the fibres is increased and the holding of the mixture to the wall of the mould is, hence, passage of the roller, markedly enhanced.

A subsidiary advantage to be had in using fibres with a low yarn count is the improvement in the surface appearance of the composite material once its manufacture is complete: it has a less "marked", less "taut" appearance, in the sense that the "imprint" of the threads is much less visible and there is much less relief.

It can moreover be seen that the invention applies to the manufacture of a composite by simultaneous spraying, whether or not use is made of a layer of pure resin known as a "gel coat" prior to spraying.

The subject of the invention is also the sizing composition itself, before it has been deposited on the reinforcing fibres. Preferably, it is prepared in aqueous solution and contains:

polyvinyl acetate "A" in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 5 and 9, copolymer "B" in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 1 and 4, and also with an A/B weight ratio greater than or equal to 1,

silane derivatives, in particular an aminosilane "E" and an unsaturated silane "F" in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 0.05 and 5, one (or more) plasticizer(s) "C", in particular of the glycol derivative(s) type, in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 0.4 and 0.9, at least one surfactant "D" in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 0.1 and 0.4, one (or more) lubricant(s) "G", in particular an organic quaternary ammonium salt, in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 0.1 and 0.3,

optionally, an organic acid "H" such as formic acid, in an amount which is sufficient to adjust the pH of the aqueous solution to the desired value.

As mentioned above, the aqueous solution is deposited on the filaments which will constitute the base fibres. The water is usually removed by drying the fibres/roving once they have been collected. It is during this drying step or subsequently during a specific heat treatment that the total or partial polymerization/crosslinking in particular of the compound "B" takes place.

The subject of the invention is also the process for the manufacture of such a sizing composition, this process preferably containing a step of hydrolysis of the silane derivatives "E" and "F" in a solution S1, a step of plasticization of the compounds "A" and "B" together with the compound "C", in the presence of compounds "D" and optionally "G" in a solution S2 and, lastly, mixing of the said solutions S1 and S2.

The subject of the invention is also composite materials combining reinforcing fibres in which at least some have been coated with the sizing composition as defined above, and a thermosetting-type polymer such as polyester and/or epoxy. The glass content in the composite materials is generally between 20 and 40, in particular between 25 and 35% by weight.

The subject of the invention is also the process for the manufacture of these composite materials, using the technique of moulding by simultaneous spraying of the resin and the cut and sized glass fibres against an open mould. Use of the sizing composition according to the invention is not limited only to the technique of moulding by simultaneous

spraying; the composition can be used more generally for any technique of manufacturing composite materials using reinforcement in the form of cut glass fibres. This can thus be a technique of compression moulding of preimpregnated mat, occasionally referred to as SMC (sheet moulding compound), in which a material is used in the form of a sheet of prepreg comprising the cut glass fibres, the resin and the necessary adjuvants. It can also be a technique of moulding by centrifugation, consisting in spraying cut fibres and resin into a mandrel which is subjected to a high speed of rotation, the resin impregnating the reinforcing material under the effect of the centrifugal force.

Other details and advantageous characteristics of the invention will emerge from the description below, with the aid of non-limiting examples:

EXAMPLE 1

An sizing composition according to the invention was manufactured using the following starting materials:

compound "A": polyvinyl acetate of molecular weight 50,000, marketed by Vinamul under the reference "Vinamul 8852",

compound "B": copolymer of polyvinyl acetate and of N-methylolacrylamide, marketed by Vinamul under the reference "Vinamul 8828",

compound "C": mixture of diethylene glycol dibenzoate and propylene glycol dibenzoate in a 50/50 weight ratio, marketed by Akzo Chemical under the reference "K-Flex 500". Alternatively, compound "C" can also be composed of butylbenzylphthalate, of the type marketed by Monsanto under the reference "Santicizer 160" or dioctyl adipate of the type marketed by BASF under the reference "Plastomoll DOA",

compound "D": polyethylene glycol of molecular weight 400, marketed by Steran Europe under the reference "Secoster ML 400". Alternatively, polyethylene of slightly higher molecular weight can be used, in particular of molecular weight 1000, such as that marketed under the name "Carbowax 1000",

compound "E": diaminosilane, marketed by OSI under the reference "A 1126", it also being possible for other aminosilanes to be suitable,

compound "F": vinyltriethoxysilane, marketed by OSI under the reference "A 151". This compound "F" can consist of other types of unsaturated silane. It can thus be vinyltri(β -methoxyethoxy)silane or γ methacryloxypropyltrimethoxysilane, such as those marketed by OSI under the references "A172" and "A174", respectively,

compound "G": quaternary ammonium salt, marketed by Akzo Nobel Chemicals under the reference "Arquard C35" and having the formula cocotrimethylammonium chloride. This compound "G" can also be based on an oxyethylene quaternary ammonium salt marketed by DSM under the reference "Neoxil A05620", or alternatively based on alkoxylated quaternary ammonium ethylsulfate marketed by Henkel Corporation under the reference "Emerstal 6660".

formic acid, compound "H".

The sizing composition is an aqueous solution; the weight content of each of the compounds introduced relative to the final total volume of water is specified below:

- A: 6.50%
- B: 2.60%
- C: 0.59%

D: 0.26%

E: 0.26%

F: 0.26%

G: 0.20%

H: sufficient amount to have a final pH of about 4.0.

3600 liters of the sizing composition are manufactured in the following way:

a) The silanes in "E" and "F" are hydrolysed together: 1800 liters of water are acidified with 1.5 kg of formic acid at a concentration of 80% by volume in water. Silane "F" is introduced first, followed, 20 minutes later, by silane "E". The pH of the hydrolysate is adjusted to 4.5, if necessary, by adding formic acid.

b) Polyvinyl acetate "A" and the copolymer "B" are plasticized together: "A" and then "B" are successively introduced into a separate vat. This is diluted to about 400 liters with water, after which first compound "G" and then the mixture "D" plus "C" are successively added without prior dilution. The mixture is left stirring for at least 15 minutes and is then diluted to about 1000 liters with water. By virtue of the combination of the plasticizer "C" and the nonionic surfactant "D", this plasticization step is very short.

c) The manufacture is completed: the plasticized mixture is poured into the hydrolysate, the volume is adjusted to 3600 liters with water, the pH is adjusted to 4 by adding formic acid, if necessary, and the dry extract is adjusted to about 6.3%.

The sizing composition thus prepared is used to size, in a known manner, base fibres consisting of glass filaments 13 micrometers in diameter, assembled in the form of a reel, under a 2400-hole die, the yarn count of these base fibres being 44 tex.

The reels of base fibres are dried, also in a known manner, by a suitable heat treatment, this drying intended to remove the water from the sizing composition and at least partially to crosslink/polymerize all the compounds in the composition which are capable of doing so, and most particularly herein the compound "B". In general, the drying step lasts 12 to 18 hours depending on the weight of the reel, at a temperature of about 110 to 140° C.

Still in a manner which is known per se, the glass fibres are then assembled as roving, each roving consisting of 54 base fibres.

The roving thus obtained was used to manufacture composite articles by the technique of moulding in an open mould known as simultaneous spraying, under the following conditions:

the mould is a mould in the shape of a staircase, including a vertical wall 1 meter in height and then a staircase step 0.20 meter in depth and 0.20 meter in height, and then 1 meter of horizontal wall. This wall includes two grooves 2 cm in depth, to evaluate the shapeability of the resin/reinforcer mixture,

the resin is an ortho-phthalic unsaturated polyester resin of low viscosity, of average reactivity and non-thixotropic. This is the resin marketed by Cray Valley under the reference "Norsodyne S 2010V". Its viscosity is 5.6 poises at 18° C.,

spraying against the mould is carried out using a spray gun marketed by Matrasur under the reference "Venus", with two cross-layers, vertically and horizontally,

the resin/reinforcing fibre proportion is such that the composite contains 27% glass by weight.

EXAMPLE 2

This is identical to Example 1 in all respects, except that the base fibres used have a yarn count of 60 tex instead of 44 tex.

EXAMPLE 3

This is a comparative example, in the sense that the sizing composition of this example does not use the combination of the two bonding agents A and B of Example 1, but only the compound A polyvinyl acetate, in a content, by weight in the aqueous solution, of 9.1% (i.e. the sum of the contents of A and B in Example 1); all of the other parameters are kept identical to those of Example 1.

EXAMPLE 4

This is also a comparative example, in the sense that the conditions of Example 1 are reproduced, but using, as reinforcer, sized glass fibres marketed by the company P.P.G. under the reference "6313" as being suited to the technique of moulding by spraying.

Table 1 below collates, for each of these four examples, the following data:

A—the spraying conditions:

the type of spraying, i-spray, expressed in seconds, the thickness of the "carpet" formed by the resin/glass assembly on the mould after spraying, this thickness expressed in mm and measured on the vertical wall (e.v.), on the staircase step e.m. and on the horizontal wall (c.h.). The average thickness of the carpet (e.ave.) is also obtained from these values, the winding time (t.wind), expressed in seconds, that is to say the time taken for the unwinding operation which consists in passing a spined roller at the surface of the "carpet".

B—Evaluation of the performance of the glass/resin mixture:

the uniformity of the carpet (u.carpet), the level of flying "fluff", (fly b.), that is to say the level of threads which fly away during the spraying, the ease of winding (w.ease), the shapeability, observed in the zone of the grooves: (conf.), the holding to the wall: (hold), the quality of the impregnation: (impreg.)

All of these evaluations are expressed without units, on a scale from 1 (worst) to 3 (best).

TABLE 1

	EXAM- PLE 1	EXAMPLE 2	EXAMPLE 3 (comparative)	EXAMPLE 4 (comparative)
a				
t_{spray}	108	113	132	118
t_{wind}	230	260	250	250
e.v.	2.3	2.6	3.4	2.3
e.m.	2	2.1	—	2.4
c.h.	2.1	2	2.9	2.1
e.ave.	2.1	2.2	3.1	2.3
u_{carpet}	3	3	2	2.5
t_{fly}	2.5	2.5	1.5	1.5
t_{wind}	3	3	2	3
conf.	3	3	2.5	2
hold.	3	2.5	1	1
impreg.	3	3	2	3

On reading this table, it is seen that Example 1 allows a particularly uniform "carpet" to be obtained, with rapid

impregnation and, above all, good holding to the vertical wall. This is also the case, to a lesser extent, for Example 2, which has slightly inferior but nevertheless sufficient holding to the vertical wall.

On the other hand, Comparative Example 3 shows results which are far poorer overall than those of the other two: the quality of the impregnation is insufficient and the holding to the vertical wall is very poor.

Similarly, Comparative Example 4 also shows the same unsatisfactory results, the holding to the vertical wall also being considerably insufficient.

Furthermore, the spraying against an open mould in Examples 1 and 2 was repeated, but this time carrying out four successive sprayings rather than two: these are numbered Examples 1a and 2a. Even when, in this way, more delicate conditions are adopted, holding to the vertical wall of the resin/reinforcer assembly is still largely sufficient (in the above scale, evaluated at 3 for Example 1a and at 2 for Example 2a), with excellent shapeability (of 3 in both cases), and excellent impregnation (also of 3 in both cases).

In conclusion, it is seen that combining two bonding agents of type A and B is particularly advantageous, since they complement each other in order over all to enhance the performance of the sizing very significantly; this result cannot be expected if either of these agents is used alone.

It should be pointed out that one of the main advantages of the sizing according to the invention is the very significant improvement in the holding to a vertical wall of the resin/reinforcing fibre assembly on a mould, more particularly in the context of a technique of moulding by simultaneous spraying.

In addition, the value of also adapting the composition of the glass fibre, in particular its yarn count, as a function of the type of spraying envisaged can also be pointed out.

What is claimed is:

1. Glass fiber coated with a sizing composition, characterized in that the said sizing composition, which is obtained from an aqueous solution, comprises as bonding film-forming agents a combination:

of at least one low-molecular-weight polyvinyl acetate A, of at least one thermally self-crosslinking copolymer B of vinyl acetate and at least one other different monomer in an A/B weight ratio greater than or equal to 1.

2. Coated glass fiber according to claim 1, characterized in that the A/B weight ratio is between 1.3 and 10.

3. Coated glass fiber according to claim 1, characterized in that the polyvinyl acetate A has a molecular weight of not more than 60,000.

4. Coated glass fiber according to claim 1, characterized in that the polyvinyl acetate A has a hot solubility in toluene of at least 70%.

5. Coated glass fiber according to claim 1, characterized in that the copolymer B is a copolymer of vinyl acetate and of N-methylacrylamide.

6. Coated glass fiber according to claim 1, characterized in that the copolymer B has a hot solubility in toluene of not more than 60%.

7. Coated glass fiber according to claim 1, characterized in that the sizing composition comprises at least one plasticizer C, to plasticize the polyvinyl acetate A and/or the copolymer B.

8. Coated glass fiber according to claim 7, characterized in that the weight ratio C/(A+B) is between 0.05 and 0.2.

9. Coated glass fiber according to claim 7 or 8, characterized in that the sizing composition contains at least one surfactant D.

10. Coated glass fiber according to claim 1, characterized in that the sizing composition comprises at least one coupling agent.

11. Coated glass fiber according to claim 1, characterized in that the sizing composition comprises at least one lubricant and/or antistatic agent G.

12. Coated glass fibers according to claim 1, characterized in that they have a filament diameter of 12 to 15 micrometers and a yarn count of 40 to 50 tex.

13. Coated glass fiber according to claim 1, characterized in that the dry extract of the sizing composition is between 2 and 10%.

14. Sizing composition in aqueous solution intended to coat glass fibers, characterized in that it contains:

a low-molecular-weight polyvinyl acetate A in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 5 and 9,

a thermally self-crosslinking polyvinyl acetate copolymer B in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 1 and 4, and also with an A/B weight ratio ≥ 1 ,

an aminosilane E and an unsaturated silane F in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 0.05 and 5,

one (or more) plasticizer(s) C in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 0.4 and 0.9,

at least one surfactant D in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 0.1 and 0.4,

one (or more) lubricant(s) G in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 0.1 and 0.3.

15. Process for the manufacture of the sizing composition according to claim 14, characterized in that it comprises:

a step of hydrolysis of the silane derivatives E and F in a solution S1,

a step of plasticization of compounds A and B together with "C" in the presence of the compounds D and G in a solution S2,

mixing of solutions S1 and S2.

16. Process for the manufacture of a composite material comprising at least one polymer matrix made of thermosetting resin and reinforcing cut glass fibers, at least some of the said fibers being fibers coated and sized according to claim 1, which comprises molding by simultaneous spraying of the said resin and the said cut glass fibers against an open mold by means of a spray gun which cuts said glass fibers and sprays the cut glass fibers and the thermosetting resin onto the mold at the same time.

17. Coated glass fiber according to claim 2, characterized in that the A/B weight ratio is between 2.5 and 6.0.

18. Coated glass fiber according to claim 3, characterized in that the polyvinyl acetate A has a molecular weight between 60,000 and 40,000.

19. Coated glass fiber according to claim 3, characterized in that the polyvinyl acetate A has a molecular weight of about 50,000.

20. Coated glass fiber according to claim 4, characterized in that the polyvinyl acetate A has a hot solubility in toluene between 70 and 95%.

21. Coated glass fiber according to claim 4, characterized in that the polyvinyl acetate A has a hot solubility in toluene of about 85%.

22. Coated glass fiber according to claim 6, characterized in that the copolymer B has a hot solubility in toluene of about 50%.

23. Coated glass fiber according to claim 7, characterized in that the sizing composition comprises at least one plasticizer C, to plasticize the polyvinyl acetate A and/or the copolymer B, which plasticizer is a mixture of diethylene glycol dibenzoate and dipropylene glycol dibenzoate.

24. Coated glass fiber according to claim 7, characterized in that the sizing composition comprises at least one plasticizer C, to plasticize the polyvinyl acetate A and/or the copolymer B, which plasticizer is a mixture of diethylene glycol dibenzoate and dipropylene glycol dibenzoate.

25. Coated glass fiber according to claim 8, characterized in that the weight ratio C/(A+B) is between 0.10 and 0.15.

26. Coated glass fiber according to claim 9, characterized in that the sizing composition contains at least one nonionic surfactant D.

27. Coated glass fiber according to claim 10, characterized in that the sizing composition comprises at least one coupling agent selected from the group consisting of silanes.

28. Coated glass fiber according to claim 10, characterized in that the sizing composition comprises at least one coupling agent which is a combination of at least two silanes.

29. Coated glass fiber according to claim 10, characterized in that the sizing composition comprises a combination of an aminosilane E and an unsaturated silane F.

30. Coated glass fiber according to claim 11, characterized in that the sizing composition comprises at least one lubricant and/or antistatic agent G which is an organic quaternary ammonium salt cationic agent.

31. Coated glass fibers according to claim 12, characterized in that they have a filament diameter of 13 micrometers and a yarn count of 45 tex.

32. Coated glass fiber according to claim 13, characterized in that the dry extract of the sizing composition is about 6%.

33. Sizing in aqueous solution according to claim 14, containing one (or more) plasticizer(s) C, which are glycol derivative(s), in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 0.4 and 0.9, and

one (or more) lubricants which is (are) organic quaternary ammonium salt(s) in a content, as a percentage by weight of the aqueous solution, of between 0.1 and 0.3.

34. Process according to claim 16, in which the thermosetting resin is a polyester resin and/or epoxy resin.

* * * * *